

越橘糖酸组分及含量分析

张春雨¹, 李亚东^{2,*}, 刘海广², 张志东², 吴林², 王晶莹¹

(¹吉林大学植物科学学院, 长春 130062; ²吉林农业大学园艺学院, 长春 130118)

摘要: 采用高效毛细管电泳仪, 对高丛越橘和半高丛越橘品种的糖酸组分和含量进行了分析。结果表明, 越橘品种的果糖含量在 21.38 ~ 45.13 mg · g⁻¹ 之间, 平均为 31.72 mg · g⁻¹; 葡萄糖含量在 20.53 ~ 45.79 mg · g⁻¹ 之间, 平均为 31.20 mg · g⁻¹; 果糖和葡萄糖含量的比值为 1 : 1.02。苹果酸含量在 0.16 ~ 3.73 mg · g⁻¹ 之间, 平均为 0.61 mg · g⁻¹; 柠檬酸含量在 1.50 ~ 13.13 mg · g⁻¹ 之间, 平均为 7.31 mg · g⁻¹; 柠檬酸含量占总酸含量的 92.30%, 说明越橘品种有机酸以柠檬酸为主。越橘品种间糖和有机酸含量的变异系数在 14.25% ~ 95.45% 之间, 高丛越橘种内各组分变异大于半高丛越橘; 各糖酸组分比较, 果糖变异最小, 苹果酸变异最大。

关键词: 越橘; 糖; 有机酸; 变异

中图分类号: S 663

文献标识码: A

文章编号: 0513-353X (2010) 04-0619-06

Analysis for Components and Contents of Sugars and Organic Acids in Blueberry Fruits

ZHANG Chun-yu¹, LI Ya-dong^{2,*}, LIU Hai-guang², ZHANG Zhi-dong², WU Lin², and WANG Jing-ying¹

(¹College of Plant Science, Jilin University, Changchun 130062, China; ²College of Horticulture, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Components and contents of sugar and organic acid in highbush and half-highbush blueberry fruits were analyzed by capillary electrophoresis. The results indicated that average content of fructose was 31.72 mg · g⁻¹, which ranged from 21.38 mg · g⁻¹ to 45.13 mg · g⁻¹ and that of glucose was 31.20 mg · g⁻¹, which ranged from 20.53 mg · g⁻¹ to 45.79 mg · g⁻¹. The ratio of fructose and glucose was 1 : 1.02. Average content of malic acid was 0.61 mg · g⁻¹, which ranged from 0.16 to 3.73 mg · g⁻¹ and that of citric acid 7.31 mg · g⁻¹, which ranged from 1.50 mg · g⁻¹ to 13.13 mg · g⁻¹. Major organic acid in blueberry fruits was citric acid (92.30% of total acid). The coefficient of variation of contents of sugars and organic acids between the blueberry cultivars ranged from 14.25% to 95.45%. Component variation between highbush blueberry was larger than that between half-highbush blueberry. Compared all the sugar and organic acid components, the coefficient of variation of fructose was the smallest, and variation of malic acid was the largest.

Key words: blueberry; sugar; organic acid; variation

越橘为杜鹃花科 (Ericaceae) 越橘属 (*Vaccinium* spp.) 植物。全世界越橘属植物约有 450 个种

收稿日期: 2009 - 12 - 03; 修回日期: 2010 - 03 - 23

基金项目: 农业部公益性行业科研专项 (nyhyzx07-028, 2006-G25); 吉林省科技厅重点项目 (20075013)

* 通信作者 Author for correspondence (E-mail: blueberryli@163.com)

(顾姻和贺善安, 2001), 我国约有 91 个种, 28 个变种, 全部为野生种(郝瑞, 1979)。越橘栽培最早始于美国, 我国从 1983 年开始引种越橘栽培, 先后从美国、波兰等国家引入栽培品种 100 多个(李亚东, 2001; 李亚东 等, 2005; 唐雪东 等, 2009)。张春雨等(2009a, 2009b, 2009c) 已对引进的高丛越橘和半高丛越橘果实的香气成分进行了研究。越橘成熟果实中的糖主要是果糖和葡萄糖(Kader et al., 1993; Kalt & McDonald, 1996), 有机酸几乎全是以柠檬酸形式存在, 少部分为奎宁酸和苹果酸(Markakis et al., 1963; Kushman & Balinger, 1968)。

本试验中以 33 个高丛越橘品种, 5 个半高丛越橘品种为材料, 采用毛细管电泳技术, 对果实糖酸的种类和含量以及变异进行分析, 以期对越橘品种的品质评价及品种选育提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

试验于 2008—2009 年在山东农业大学作物生物学国家重点实验室和吉林大学植物科学学院园艺实验室进行。33 个高丛越橘(*V. corymbosom* L.) 品种和 5 个半高丛越橘(*V. corymbosum* / *angustifolium*) 品种均采自山东省威海市越橘品种园 6 年生树。试验地立地条件一致, 常规管理。7 月份果实成熟期, 每个品种选择 10 株生长正常的结果树, 每株随机选取 20 个果实, 用于糖酸组分的测定。

1.2 糖酸成分测定

越橘果实中果糖和葡萄糖等糖组分测定参考陈美霞等(2006)的方法, 分离条件略作调整: 缓冲溶液为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲酸钠 + $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB, pH 12.5, 电压 20 kV, 负极进样, 压力 3 s 进样, 温度 22°C , 214 nm 间接检测。新毛细管依次用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 及重蒸水老化并冲洗 40 min; 两个样品之间用背景缓冲液冲洗 3 min, 每隔 5 个样品用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH、重蒸水、缓冲液冲洗 5 min。所有缓冲溶液、样品液、标准样品溶液在进样前均经 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 然后超声脱气。

果实中苹果酸和柠檬酸等有机酸组分测定参考陈美霞等(2006)的方法, 分离条件如下: 缓冲溶液为 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 + $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB + 10% 乙腈, pH 7, 电压 12 kV, 负极进样, 压力 3 s 进样, 温度 20°C , 200 nm 间接检测。其它方法同糖组分的分析。

糖酸成分的定性定量。糖酸标样均购自 Sigma 公司, 根据样品和标样的迁移时间进行定性分析, 采用外标法进行定量分析。糖酸标样配成原液浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 分别稀释为 0、2、4、8、10、16、20 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 制作标准曲线。果糖的标准曲线为: $y = 0.0585x + 1.459$, $R^2 = 0.9966$; 葡萄糖的标准曲线为: $y = 0.0557x + 21.868$, $R^2 = 0.9923$; 苹果酸的标准曲线为: $y = 0.00059x - 0.316$, $R^2 = 0.9969$; 柠檬酸的标准曲线为: $y = 0.00003x - 0.4817$, $R^2 = 0.9991$ 。其中 y 为各组分的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), x 为峰面积, R^2 为相关系数。糖酸组分的含量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) = 各组分的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) \times 定容体积 (mL) \times 稀释倍数 / 样品质量 (g)。

2 结果与分析

2.1 越橘品种糖酸组分含量

38 个越橘品种的果糖和葡萄糖含量见表 1。

表 1 越橘品种糖酸组分的含量
Table 1 Contents of sugar and organic acid in different blueberry cultivars / (mg · g⁻¹)

品种 Cultivars	引种地点 Introduction locality	糖 Sugar			有机酸 Organic acid			糖酸比 Sugar-acid ratio
		果糖 Fructose	葡萄糖 Glucose	总糖 Total sugar	苹果酸 Malic acid	柠檬酸 Citric acid	总酸 Total organic acid	
高丛越橘 <i>Vaccinium corymbosom</i> L.								
爱国者 Patriot	美国 America	31.38	31.23	62.61	0.38	5.74	6.12	10.23
蓝乐 Bluejay	美国 America	32.51	33.33	65.84	0.29	4.31	4.60	14.31
康维尔 Coville	美国 America	34.43	34.36	68.79	0.42	6.64	7.06	9.74
蓝线 Blueray	美国 America	39.93	40.05	79.98	0.58	8.33	8.91	8.98
斯巴坦 Spartan	美国 America	32.31	31.08	63.39	0.56	8.15	8.71	7.28
埃利奥特 Elliott	美国 America	26.13	24.46	50.59	0.77	11.23	12.00	4.22
奈尔森 Nelson	美国 America	31.02	29.69	60.71	0.94	12.65	13.59	4.47
奇伯瓦 Chippwa	美国 America	37.80	35.43	73.23	1.42	5.57	6.99	10.48
达柔 Darrow	美国 America	41.13	40.74	81.87	0.41	5.45	5.86	13.97
蓝塔 Bluetta	美国 America	30.62	26.93	57.55	0.47	2.36	2.83	20.34
北极星 Polaris	美国 America	29.93	26.55	56.48	0.38	2.86	3.24	17.43
泽西 Jersey	美国 America	27.51	26.72	54.23	0.47	6.98	7.45	7.28
奥尼尔 O'Neal	美国 America	33.00	36.28	69.28	0.32	6.93	7.25	9.56
蓝丰 Bluecrop	美国 America	30.42	29.24	59.66	0.39	6.43	6.82	8.75
雷戈西 Legacy	波兰 Poland	30.02	28.57	58.59	3.73	11.14	14.87	3.94
伯尼法西 Bonifacy	波兰 Poland	21.38	20.65	42.03	0.62	7.20	7.82	5.37
喜莱 Sierra	波兰 Poland	30.42	28.69	59.11	0.22	5.58	5.80	10.19
赫伯特 Herbert	波兰 Poland	27.11	25.19	52.30	0.51	12.84	13.35	3.92
布里吉塔 Brigitta Blue	波兰 Poland	26.47	32.56	59.03	0.35	6.11	6.46	9.14
日升 Sunrise	波兰 Poland	32.17	29.92	62.09	0.61	10.89	11.50	5.40
奥林匹亚 Olympia	波兰 Poland	36.36	36.25	72.61	0.49	6.98	7.47	9.72
吉拉 Gila	波兰 Poland	30.17	28.04	58.21	0.16	4.74	4.90	11.88
艾木蓝 Amblue	波兰 Poland	35.24	35.36	70.60	0.57	1.50	2.07	34.11
瑞卡 Reka	波兰 Poland	34.18	38.68	72.86	1.03	10.54	11.57	6.30
诺瓦风 November Glow	波兰 Poland	34.60	36.01	70.61	0.64	5.51	6.15	11.48
普鲁 Puru	波兰 Poland	33.00	30.19	63.19	0.40	13.13	13.53	4.67
瑞卡德 Record	波兰 Poland	45.13	45.79	90.92	0.29	6.65	6.94	13.10
奴依 Nui	波兰 Poland	31.73	32.78	64.51	0.43	5.70	6.13	10.52
爱玛 Ama	波兰 Poland	30.94	28.79	59.73	0.43	9.71	10.14	5.89
小果 Small Fruit	波兰 Poland	30.13	28.94	59.07	0.31	3.45	3.76	15.71
杰德 Jegdrzej	波兰 Poland	36.21	37.27	73.48	1.20	4.70	5.9	12.45
都克 Duke	波兰 Poland	28.84	26.15	54.99	0.39	9.02	9.41	5.84
夏普蓝 Sharpblue	日本 Japan	24.89	20.53	45.42	0.32	11.97	12.29	3.70
半高丛越橘 <i>Vaccinium corymbosum</i> / <i>angustifolium</i>								
北村 Northcountry	美国 America	28.13	31.90	60.03	0.69	5.82	6.51	9.22
北蓝 Northblue	美国 America	28.94	27.05	55.99	0.33	6.61	6.94	8.07
北陆 Northland	美国 America	29.40	29.54	58.94	0.76	7.76	8.52	6.92
MN5115	美国 America	32.17	33.92	66.09	0.40	5.48	5.88	11.24
圣云 St. Cloud	美国 America	31.85	29.42	61.27	0.62	7.06	7.68	7.98
平均 Mean		31.72	31.20	62.92	0.61	7.31	7.92	9.71

果糖含量在 21.38 (伯尼法西) ~ 45.13 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (瑞卡德) 之间, 平均为 31.72 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。瑞卡德的葡萄糖含量最高 (45.79 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 夏普蓝葡萄糖含量最低 (20.53 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 平均为 31.20 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。果糖含量和葡萄糖含量的比值为 1:1.02。总糖含量在 42.03 ~ 90.92 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 平均值为 62.92 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中山东地区主栽品种蓝丰的总糖含量为 59.66 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 都克为 54.99 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 均低于平均值。其中半高丛越橘 5 个品种的果糖、葡萄糖和总糖含量介于高丛越橘品种之间。

越橘品种苹果酸和柠檬酸等有机酸的含量见表 1。苹果酸含量 0.16 ~ 3.73 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中艾木蓝的苹果酸含量最低, 而雷戈西苹果酸含量最高, 38 个品种平均苹果酸含量为 0.61 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。柠檬酸含量以普鲁最高, 为 13.13 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 艾木蓝最低, 为 1.50 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均为 7.31 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。38 个品种比较, 雷戈西的总酸含量最高 (14.87 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 艾木蓝最低 (2.07 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 平均为 7.92 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中柠檬酸含量占总酸含量的 92.30%, 说明越橘果实中有机酸以柠檬酸为主。蓝丰的有机酸 (6.82 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 低于平均值, 而都克有机酸 (9.41 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 高于平均值。半高丛越橘 5 个品种的苹果酸、柠檬酸和总酸含量也介于高丛越橘品种之间。

38 个越橘品种艾木蓝的糖酸比最高, 主要是由于其有机酸含量低; 而夏普蓝的糖酸比最高, 主要是夏普蓝含糖较低, 含酸较高。平均糖酸比为 9.71, 主栽品种蓝丰和都克的糖酸比较低, 分别为 8.75 和 5.84, 低于平均值, 说明适宜的糖酸比是鲜食的主要考虑因素。

2.2 不同类型和来源越橘品种间糖酸变异分析

对高丛越橘和半高丛越橘种内变异以及越橘品种间变异进行了分析 (表 2)。

高丛越橘各糖酸组分种内变异系数在 14.87% ~ 100.35% 之间, 其中果糖最小, 苹果酸最大。

半高丛越橘各组分种内变异也以果糖最小 (6%), 苹果酸最高 (33.29%), 但同一糖和有机酸各组分比较, 高丛越橘各组分的变异均大于半高丛越橘。

供试越橘品种各组分变异系数在 14.25% ~ 95.45% 之间。

表 2 越橘品种糖酸变异分析
Table 2 Variation between the blueberry cultivars

葡萄糖
Glucose

CV/%		平均 / (m g·g ⁻¹) Mean
14.87		31.41
6.00		30.37 8.64
14.25		31.20

3 讨论

根据不同树种果实内有机酸的组成，果实分为苹果酸型、柠檬酸型、酒石酸型。Nelson（1927）对高丛越橘果实中有机酸组成分析显示，高丛越橘以柠檬酸为主，同时含有少量的苹果酸。Markakis等（1963）鉴定显示，高丛越橘含有16种有机酸，其中柠檬酸占70%，苹果酸占7%，奎宁酸占4%，绿原酸占16%。Kushman和Ballinger（1968）发现越橘品种‘Wolcott’在成熟期间柠檬酸占95%，苹果酸和奎宁酸占1%~2%。对起源于土耳其的野生种的有机酸成分检查显示（Ayaz et al., 2001），果实以奎宁酸（6.09~13.99 mg·g⁻¹）和柠檬酸（3.96~4.91 mg·g⁻¹）为主，苹果酸次之（1.94~3.46 mg·g⁻¹）。Ehlenfeldt等（1994）采用高效液相色谱对6个高丛越橘品种的有机酸含量进行分析，柠檬酸含量平均为9.37 mg·g⁻¹，苹果酸含量平均为0.48 mg·g⁻¹。本试验对高丛越橘和半高丛越橘果实

中的柠檬酸和苹果酸含量进行了分析,同前人结果一致,越橘两个栽培种都是以柠檬酸为主,为柠檬酸型。33个高丛越橘品种的平均柠檬酸含量为 $7.30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,略低于前人的研究,但是苹果酸为 $0.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,略高于前人研究,这可能是由于生态条件不同引起的。结果也说明,栽培种有机酸成分的含量同野生种明显不同(Ayaz et al., 2001),这可能是人为的选育引起的。

本试验显示越橘品种糖酸各组分的变异在 14.25%~95.45%之间,变异较为丰富,因此,对于选育出不同风味品质的越橘品种具有重要意义。本试验显示,高丛越橘各组分种内变异高于半高丛越橘。各组分比较,果糖变异最小,而苹果酸变异最大,酸组分的变异高于糖组分。因此,在今后的育种工作中,高丛越橘比半高丛越橘有更为广阔的育种前景。同时,对越橘酸性状,尤其是苹果酸成分进行研究对于越橘品种改良有较大意义。

References

- Ayaz F A, Kadioglu A, Bertoft E, Acar C, Turna I. 2001. Effect of fruit maturation on sugar and organic acid composition in two blueberries (*Vaccinium arctostaphylos* and *V. myrtillus*) native to Turkey. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 29: 137 - 141.
- Chen Mei-xia, Chen Xue-sen, Ci Zhi-juan, Shi Zuo-an. 2006. Changes of sugar and acid constituents in apricot during fruit development. *Acta Horticulturae Sinica*, 33 (4): 805 - 808. (in Chinese)
- 陈美霞, 陈学森, 慈志娟, 史作安. 2006. 杏果实糖酸组成及其不同发育阶段的变化. *园艺学报*, 33 (4): 805 - 808.
- Ehlenfeldt M K, Meredith F I, Ballingto J R. 1994. Unique organic acid profile of rabbiteye vs. highbush blueberries. *HortScience*, 29 (4): 321 - 323.
- Gu Yin, He Shan-an. 2001. *Blueberry and cranberry*. Beijing: China Agriculture Press: 16. (in Chinese)
- 顾 姻, 贺善安. 2001. 蓝浆果与蔓越橘. 北京: 中国农业出版社: 16.
- Hao Rui. 1979. Investigation on the Du-si blueberry in the Chang-bai-shan mountain regions. *Acta Horticulturae Sinica*, 6 (2): 87 - 93. (in Chinese)
- 郝 瑞. 1979. 长白山区笃斯越橘资源调查. *园艺学报*, 6 (2): 87 - 93.
- Kader F, Rovel B, Metche M. 1993. Role of invertase in sugar content in highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 26: 593 - 595.
- Kalt W, McDonald J E. 1996. Chemical composition of lowbush blueberry cultivars. *Journal of American Society of Horticultural Science*, 121: 142 - 146.
- Kushman L J, Ballinger W E. 1968. Acid and sugar changes during ripening in 'Wolcott' blueberries. *Proceedings of the American Society of Horticultural Science*, 92: 290 - 296.
- Li Ya-dong, Wu Lin, Liu Hai-guang, Zhang Zhi-dong, Liu Hong-zhang. 2005. A new blueberry cultivar 'Beichun'. *Acta Horticulturae Sinica*, 32 (5): 966. (in Chinese)
- 李亚东, 吴 林, 刘海广, 张志东, 刘洪章. 2005. 越橘新品种 '北春'. *园艺学报*, 32 (5): 966.
- Li Ya-dong. 2001. Cultivation, processing and utilization of blueberry. Changchun: Jilin Science & Technology Publishing House: 101 - 102. (in Chinese)
- 李亚东. 2001. 越橘栽培与加工利用. 长春: 吉林科学技术出版社: 101 - 102.
- Markakis P, Jarczyk A, Krishna S P. 1963. Nonvolatile acids of blueberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 11: 8 - 11.
- Nelson E K. 1927. The nonvolatile acids of the pears, quince, apple, loganberry, blueberry, cranberry, lemon and promegarante. *Journal of the American Chemical Society*, 49: 1300 - 1302.
- Tang Xue-dong, Li Ya-dong, Zhang Zhi-dong, Wu Lin, Liu Hai-guang, Liu Hong-zhang, Gong Guo-hui, Dou Sen. 2009. A new blueberry cultivar 'Ruilan'. *Acta Horticulturae Sinica*, 36 (3): 461. (in Chinese)
- 唐雪东, 李亚东, 张志东, 吴 林, 刘海广, 刘洪章, 宫国辉, 窦 森. 2009. 越橘新品种 '瑞蓝'. *园艺学报*, 36 (3): 461.
- Zhang Chun-yu, Li Ya-dong, Chen Xue-sen, Zhang Zhi-dong, Liu Hai-guang, Wu Lin. 2009a. GC/MS analysis of volatile components in highbush blueberry cultivars. *Acta Horticulturae Sinica*, 36 (2): 187 - 194. (in Chinese)
- 张春雨, 李亚东, 陈学森, 张志东, 刘海广, 吴 林. 2009a. 高丛越橘果实香气成分的GC/MS分析. *园艺学报*, 36 (2): 187 - 194.

中国园艺学会
2010年2月24日